

## Darstellung und Komplexbildung phenyl- und (4-phenylbutyl)-substituierter Kronenether<sup>1)</sup>

Ewald Blasius\*<sup>a</sup> und Ralf Andreas Rausch<sup>a</sup>, unter Mitarbeit von Giovanni Dario Andreotti<sup>b</sup> und Jean Rebizant<sup>b</sup>

Fachrichtung Anorganische Analytik und Radiochemie der Universität des Saarlandes<sup>a</sup>, D-6600 Saarbrücken, und

Forschungsanstalt Karlsruhe, Europäisches Institut für Transurane<sup>b</sup>

Eingegangen am 1. Juni 1983

Es wird eine Anzahl phenyl- und (4-phenylbutyl)-substituierter Derivate von 18-C-6 und 24-C-8 dargestellt: Tetraphenyl-dien-18-krone-6 (TPDE-18-C-6) (1), Tetraphenyl-18-krone-6 (TP-18-C-6), (2a, b), Tetraphenyl-dien-24-krone-8 (TPDE-24-C-8) (3), Tetraphenyl-24-krone-8 (TP-24-C-8) (4a, b) und Bis(4-phenylbutyl)-18-krone-6 (BPB-18-C-6) (5). Die Ringschlüsse erfolgen mit Hilfe der Phasentransferkatalyse. Mit Ausnahme des flüssigen BPB-18-C-6, das als Isomerenmischung vorliegt, sind alle anderen Verbindungen bei Raumtemperatur fest. Bei TP-18-C-6 und TP-24-C-8 werden die *syn*- bzw. *anti*-Isomeren getrennt und mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse identifiziert. Die durch Gleichstrompolarographie bestimmten Komplexbildungskonstanten in Methanol/Benzol (80:20 v/v) sind nicht nur von der Ringgröße, sondern auch von der Zahl und Art der Substituenten sowie der geometrischen Anordnung abhängig. Die 18-C-6-Derivate bilden die stabilsten Komplexe mit  $K^+$  bzw.  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  und  $Pb^{2+}$ . Die 24-C-8-Derivate bevorzugen  $K^+$ ,  $Rb^+$  bzw.  $Ba^{2+}$ .

### Synthesis and Complex Formation of Phenyl- and (4-Phenylbutyl)-substituted Crown Ethers<sup>1)</sup>

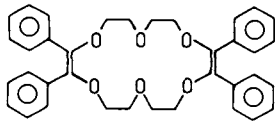
A number of phenyl and (4-phenylbutyl) derivatives of 18-C-6 and 24-C-8 have been prepared: tetraphenyl-diene-18-crown-6 (TPDE-18-C-6), tetraphenyl-18-crown-6 (TP-18-C-6), tetraphenyl-diene-24-crown-8 (TPDE-24-C-8), tetraphenyl-24-crown-8 (TP-24-C-8), and bis(4-phenylbutyl)-18-crown-6 (BPB-18-C-6). The ring formation reactions have been carried out by phase-transfer catalysis. All compounds are solids at room temperature except for the liquid BPB-18-C-6 which represents a mixture of isomers. The *syn*- and *anti*-isomers of TP-18-C-6 and TP-24-C-8 have been isolated and identified by x-ray diffraction. The complex formation constants, determined by d. c. polarography in methanol/benzene (80:20 v/v), depend not only on the ring size but also on the number and kind of substituents as well as their steric arrangement. The derivatives of 18-C-6 form the most stable complexes with  $K^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , and  $Pb^{2+}$ . The derivatives of 24-C-8 prefer  $K^+$ ,  $Rb^+$ , and  $Ba^{2+}$ .

Die Eigenschaft von Kronenethern, mit Alkali- und Erdalkali-Ionen stabile Komplexe zu bilden, ist am deutlichsten bei den unsubstituierten Verbindungen wie 18-Krone-6 (18-C-6) und 24-Krone-8 (24-C-8) ausgeprägt. Ihr Einsatz in der Flüssig-Flüssig-Extraktion scheitert jedoch an ihrer ausgezeichneten Wasserlöslichkeit. Benzokondensierte Kronenether sind dagegen in Wasser schwerlöslich, zeigen aber eine geringere Selektivität gegenüber einem bestimmten Kation. Phenyl- und (phenylalkyl)-substituierte Kro-

nenether sind schwerlöslich in Wasser und selektiver. Ihre Synthese ist jedoch aufwendig und zur Entfernung der Nebenprodukte sind umfangreiche Säulentrennungen notwendig. Zur Ermittlung der Komplexbildungskonstanten mit den Alkali-, und Erdalkali-Ionen und  $Pb^{2+}$  wird die Gleichstrompolarographie herangezogen.

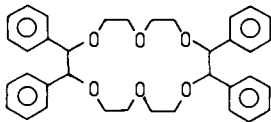
## 1. Darstellung der Kronenether

Einen Überblick über die dargestellten Verbindungen gibt Abb. 1.



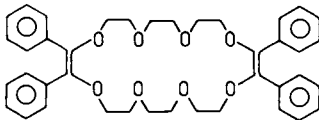
2,3,11,12-Tetraphenyl-1,4,7,10,13,16-hexaoxa-  
2,11-cyclooctadecadien

TPDE-18-C-6 (1)



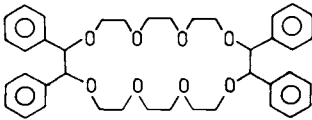
2,3,11,12-Tetraphenyl-1,4,7,10,13,16-hexaoxa-  
cyclooctadecan

TP-18-C-6 (2a,2b)



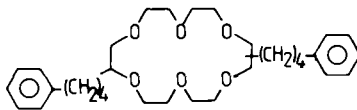
2,3,14,15-Tetraphenyl-1,4,7,10,13,16,19,22-  
octaoxa-2,14-cyclotetracosadien

TPDE-24-C-8 (3)



2,3,14,15-Tetraphenyl-1,4,7,10,13,16,19,22-  
octaoxacyclotetracosan

TP-24-C-8 (4a,4b)



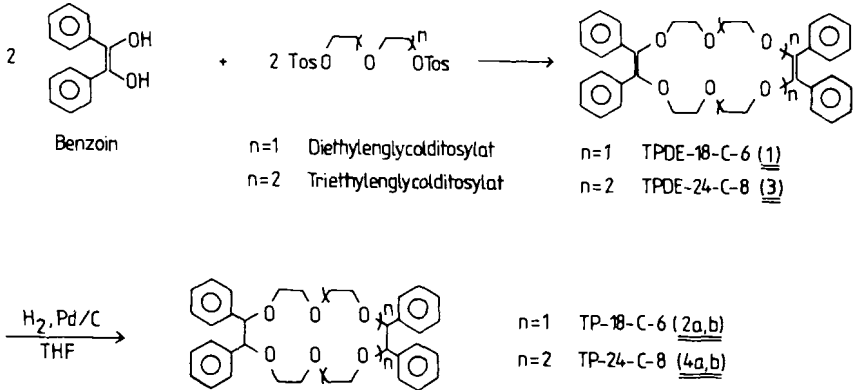
2,11(12)-Bis(4-phenylbutyl)-1,4,7,10,13,16-  
hexaoxacyclooctadecan

BPB-18-C-6 (5)

Abb. 1. Überblick über die dargestellten Verbindungen

### 1.1. Tetraphenyl-substituierte Kronenether

Die Ringschlüsse von Benzoin mit Di- bzw. Triethylenglycolditosylaten zu **1**<sup>2)</sup> bzw. **3**<sup>3)</sup> erfolgen in einer Phasentransferkatalyse mit NaOH als Base und Tetra-*n*-butylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator. Bei der Hydrierung zu **2**<sup>4)</sup> bzw. **4** mit Pd/C als Katalysator erhält man in einer stereospezifischen *cis*-Addition jeweils ein Gemisch aus zwei Isomeren.



Bei **2a, b** bzw. **4a, b** handelt es sich um die achiralen *cis-syn-cis*- und *cis-anti-cis*-Isomeren. Eine Zuordnung der Isomeren aufgrund der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten<sup>4)</sup> führt zum falschen Ergebnis. Aufschluß erhält man jedoch durch die Röntgenstrukturanalyse<sup>5)</sup>.

**2b** liegt im Kristall in zwei Konformationen vor (Molekül I bzw. II). Vor allem die Phenylreste sind unterschiedlich orientiert.

Abb. 2 zeigt die Struktur von **2b**, Molekül II, im Kristall. Es besitzt die (2*S*, 3*R*, 11*R*, 12*S*)-Konfiguration und ist damit das *cis-anti-cis*-Isomere, wobei jedoch die Phenylsubstituenten in nahezu idealer *trans*-Konformation vorliegen.

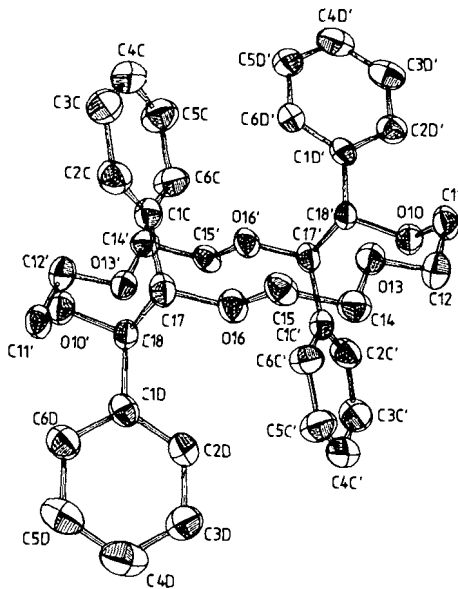
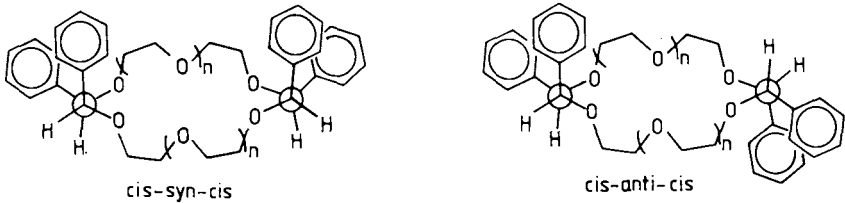


Abb. 2. ORTEP-Plot von Verbindung **2b**, Molekül II, im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome weggelassen

Dem dünn-schicht-chromatographisch vorlaufenden Isomeren **2a** kommt die *cis-syn-cis*-Konfiguration zu. Die Zuordnung der Isomeren **4a** und **b** erfolgt durch Analogieschluß aus dem kleineren Homologen. Die *cis-anti-cis*-Isomeren zeigen deutlich niedrigere Schmelzpunkte als die *syn*-Isomeren (Abb. 3).

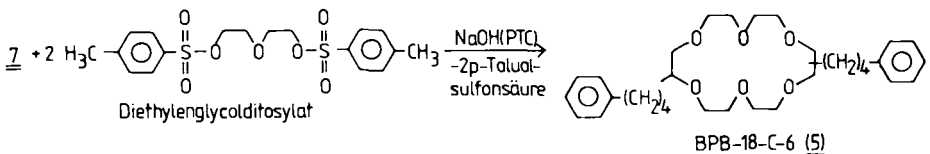
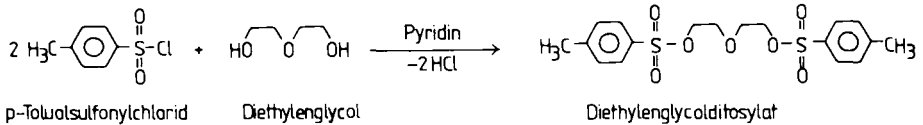
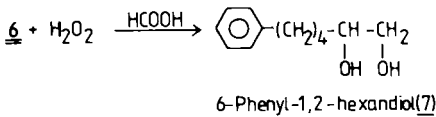
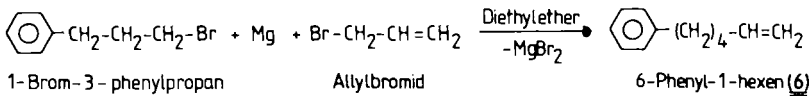


Isomeres	Schmp. [°C]
n=1 TP-18-C-6, <i>cis-syn-cis</i> ( <u>2a</u> )	187 - 189
n=1 TP-18-C-6, <i>cis-anti-cis</i> ( <u>2b</u> )	107 - 109
n=2 TP-24-C-8, <i>cis-syn-cis</i> ( <u>4a</u> )	114 - 116
n=2 TP-24-C-8 <i>cis-anti-cis</i> ( <u>4b</u> )	72 - 73

Abb. 3. Vergleich der Schmelzpunkte der *syn*- und *anti*-Isomeren von **2a, b** und **4a, b**

### 1.2. (4-Phenylbutyl)-substituierte Kronenether

Auch bei der Darstellung von **5** erfolgt der Ringschluß des Diols in einem Schritt, obwohl keine sterische Ausrichtung der Alkoholgruppen vorliegt wie im Falle des Benzoinis.



Außer dem gewünschten Hauptprodukt erhält man eine ganze Reihe von Nebenprodukten, die durch aufwendige Säulenchromatographie getrennt und vor allem massenspektroskopisch identifiziert werden (Abb. 4). Nicht eluiert werden polymere Produkte.

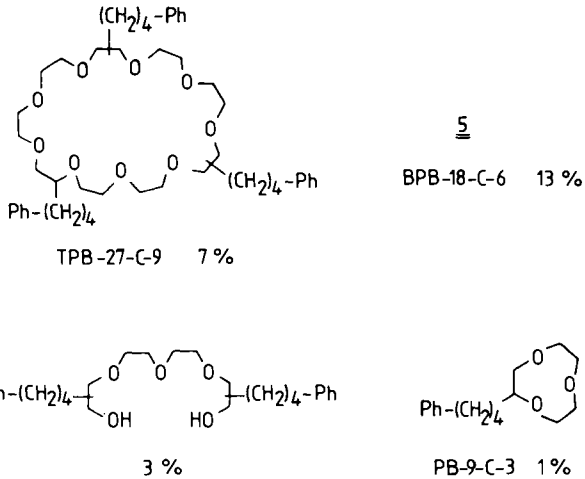


Abb. 4. Identifizierte Produkte und ihre Ausbeuten bei der Synthese von **5**

Während bei **2** und **4** die Isomeren rein erhalten werden, liegt **5** als Isomerengemisch vor (Abb. 5).

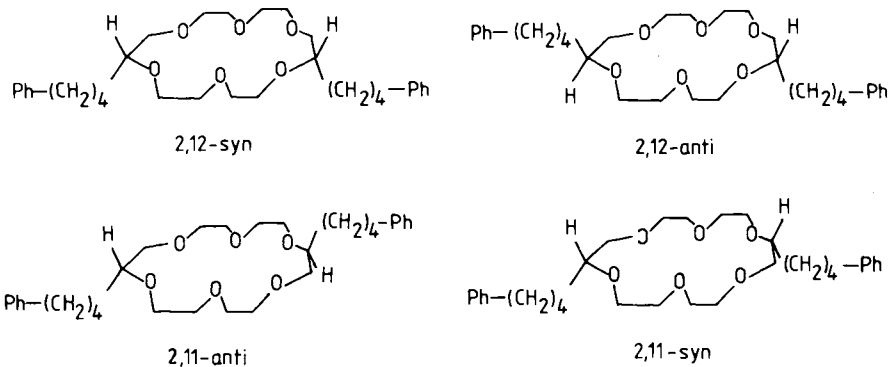


Abb. 5. Isomere von **5**

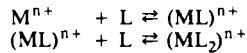
2,12-*syn* (2*R*,12*S*)- und 2,11-*anti* (2*R*,11*S*)-**5** sind achiral, 2,12-*anti* (2*S*,12*S*)- und 2,11-*syn* (2*R*,11*R*)-**5** dagegen chiral. Letztere bilden jeweils Enantiomerenpaare. Dünnschichtchromatographisch wird mit verschiedenen Laufmitteln nur eine einzige Zone erhalten.

## 2. Komplexbildungskonstanten

Um die Komplexbildungskonstanten von Kronenverbindungen zu ermitteln, werden u. a. Kalorimetrie<sup>6-8</sup>, Konduktometrie<sup>9-10</sup> und Potentiometrie<sup>11,12</sup> herangezogen. Ein schnelles und übersichtliches Verfahren ist die Gleichstrompolarographie mit der tropfenden Hg-Elektrode.

### 2.1. Auswertung der Gleichstrompolarographie

Die Auswertung der Polarogramme erfolgt nach *de Ford* und *Hume*<sup>13</sup>. Dieses Verfahren berücksichtigt auch die Konzentration des freien Metall-Ions und die sukzessive Komplexbildung. Für die Komplexbildung des Neutralliganden L mit dem Kation  $M^{n+}$  ist einzusetzen:



Unter Einbeziehung der resultierenden Komplexbildungskonstanten  $K_j$  und der Ligandenzahl  $j$  gilt für die Verschiebung des Halbstufenpotentials  $\Delta E_{1/2}$  vom freien Metall-Ion gegenüber dem Komplex, wenn man Reversibilität der Redoxprozesse und Reduktion des Kations zum Metall voraussetzt:

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{RT}{nF} \ln \sum_j K_j (C_L^0)^j$$

Das Verfahren gestattet auch, die Komplexzusammensetzung und die entsprechenden konsekutiven Komplexbildungskonstanten zu ermitteln. Durch Einführung der Funktionen

$$F_0(L) = \sum_j K_j \cdot (C_L^0)^j = \exp(-\Delta E_{1/2} \cdot nF/RT)$$

$$F_j(L) = \frac{F_{j-1}(L) - K_{j-1}}{C_L^0} = K_j$$

erhält man aus  $F_j(L) = f(C_L)$  Zusammensetzung und dazugehörige Komplexbildungskonstante.

Maßgeblich für die Berechnung ist die freie Konzentration des Komplexbildners an der Elektrodenoberfläche  $C_L^0$ . Da sich  $C_L^0$  bei nicht ausreichendem Überschuss des Liganden gegenüber dem Metall-Ion beträchtlich von der eingesetzten Ligandkonzentration unterscheiden kann, wird für die Auswertung am Halbstufenpotential eine Konzentrationskorrektur vorgenommen, die besonders wichtig bei Kronenethern geringer Löslichkeit ist.

$$C_L^0 = C_L - 1/2 C_{M^{n+}}$$

$C_L$  = Ausgangskonzentration in Lösung

$C_{M^{n+}}$  = Gesamtkonzentration an  $M^{n+}$  in Lösung

### 2.2. Meßergebnisse

Die Messungen werden in Methanol/Benzol (80:20 v/v) durchgeführt, so daß eine Kompensation des Spannungsabfalls in der Lösung erforderlich ist. Als Leitelektrolyt

dient Tetra-*n*-butylammoniumperchlorat, zur Entlüftung der Lösung mit Methanol gesättigter Stickstoff. Die Meßanordnung befindet sich in einem Handschuhkasten. Die Polarographierzelle wird auf  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  thermostatisiert.

Alle untersuchten Kronenether-Metallion-Perchlorat-Komplexe besitzen in Lösung nur die Zusammensetzung 1:1, so daß die Komplexbildungskonstanten die Dimension l/mol haben (Tab. 1).

Tab. 1. Komplexbildungskonstanten in Methanol/Benzol (80:20 v/v)

Kronenether	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	$\lg K_{M(\text{ClO}_4)_n}^{\text{Cs}^+}$	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
18-C-6	<0.5	4.38	6.20	5.30	4.55	6.5 <sup>a)</sup>	7.3 <sup>a)</sup>	7.9
DB-18-C-6	<1.9	4.50	5.05	3.90	3.60	4.85	4.70	5.05
TPDE-18-C-6	—	3.20	2.70	<2.2	<2.3	3.40	3.20	3.70
TP-18-C-6 (2a)	<2.4	2.60	4.45	3.75	<2.3	3.70	3.50	—
TP-18-C-6 (2b)	<1.6	3.0	4.95	4.70	3.70	4.45	4.60	4.90
BPB-18-C-6 (5)	<1.3	3.42	5.25	4.30	3.50	6.4 <sup>a)</sup>	6.6 <sup>a)</sup>	6.75
DB-24-C-8	<0.5	3.0	3.65	3.80	3.70	4.15	4.95	3.5
TPDE-24-C-8	—	3.20	3.45	3.40	2.90	—	4.1	2.6
TP-24-C-8 (4a)	<2.0	2.60	2.70	<1.9	<1.9	<1.9	3.15	<1.9
TP-24-C-8 (4b)	<1.6	2.85	3.20	2.90	2.10	2.6	3.30	2.3

a) Auf 100% Methanol extrapoliert.

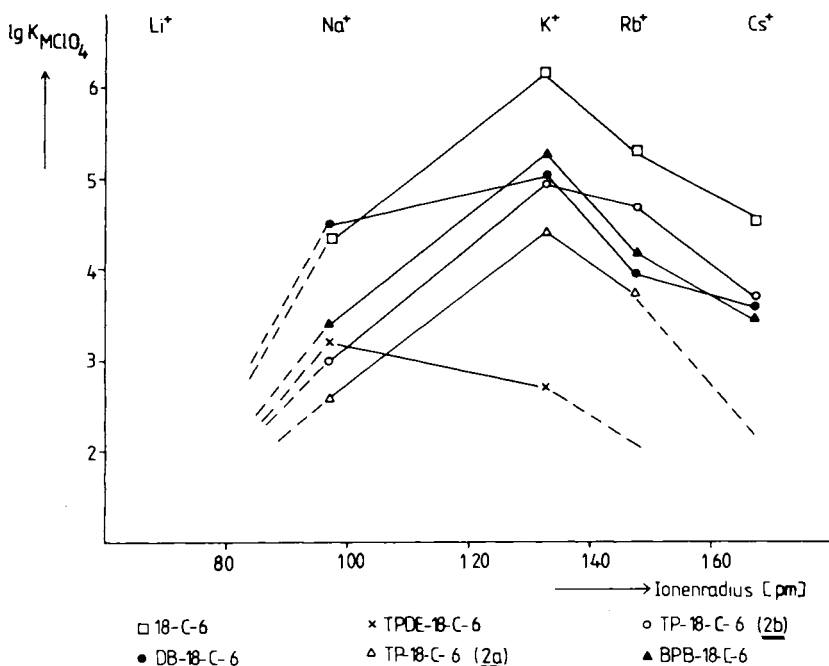


Abb. 6. Abhängigkeit von  $\lg K$  vom Kationenradius

Für alle Alkali-Kronenether-Komplexe ergibt sich aus der Auftragung  $\lg[(i_D - i)/i]$  ( $i_D$  = Diffusionsgrenzstromstärke) gegen  $-E$  der Faktor  $2.303 \cdot RT/nF$  zu 62–65 mV. Er liegt damit geringfügig über dem der freien Alkali-Ionen. Die Diffusionsgrenzstromstärken der komplexierten Ionen stimmen mit denen der unkomplexierten überein. Für keinen der untersuchten Liganden wird mit  $\text{Li}^+$  eine Komplexbildung festgestellt. Die Komplexbildungskonstante  $K$  hängt stark vom Ionenradius ab (Abb. 6).

Bei den Erdalkali-Ionen findet man keine Komplexbildung mit  $\text{Mg}^{2+}$ , außerdem stören starke polarographische Maxima die Auswertung mit  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ . Die polarographischen Stufen der Komplexe 18-C-6/ $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ , 18-C-6/ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ , BPB-18-C-6/ $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  und BPB-18-C-6/ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  zeigen geringeren Anstieg als die der freien Salze. Die Kalousek (K3)-Polarographie ergibt, daß die Elektrodenprozesse nach Kronenetherzusatz in Methanol/Benzol (80:20 v/v) und auch in reinem Methanol irreversibel sind. Bei Methanol/Wasser-Gemischen mit Wassergehalten  $\geq 20$  Vol.-% liegt wieder Reversibilität vor, so daß die Komplexbildungskonstanten auf 100% Methanol extrapoliert werden. Bei einer Ablesegenauigkeit von  $\pm 2$  mV beträgt die Abweichung dieser  $\lg K$ -Werte  $\pm 0.2$ , in allen anderen Fällen  $\pm 0.05 - 0.1$ .

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Neben der Ringgröße des Kronenethers sind die Zahl und Art der Substituenten und die absolute Konfiguration von entscheidender Bedeutung für die Komplexbildung mit einem bestimmten Kation.

#### 3.1. Ringgrößen

Die deutlichen Ringgrößenunterschiede zwischen 18-C-6- und 24-C-8-Derivaten äußern sich entsprechend bei der Komplexbildung. Aber auch innerhalb einer Gruppe bestehen Unterschiede. Dabei wirkt sich am stärksten die C=C-Doppelbindung in den ungesättigten Kronenethern aus (Länge der C=C-Doppelbindung 134 pm, der CC-Einfachbindung 153 pm). Als Folge wird bei TPDE-18-C-6 von den Alkali-Ionen  $\text{Na}^+$ , von allen anderen 18-C-6-Derivaten  $\text{K}^+$  bevorzugt. Die Dibenzokronenether (CC-Bindungslänge im Benzolring 139 pm) liegen bezüglich der Ringgröße näher bei den Dien-Verbindungen.

#### 3.2. Art und Zahl der Substituenten

Bei dem unsubstituierten Kronenether 18-C-6 treten die geringsten sterischen Hinderungen auf. Er ist damit stärkster Komplexbildner im Vergleich zu allen substituierten Verbindungen. Am ungünstigsten wirkt sich Tetraphenyl-Substitution mit gleichzeitiger Doppelbindung aus. Dadurch werden die Substituenten in eine planare Anordnung gezwungen, und vier der sechs Sauerstoffatome sind starr angeordnet. Eine günstige Umhüllung der Metall-Ions ist nicht mehr möglich. Gleichzeitig besitzen Phenylsubstituenten und die dazu konjugierten Doppelbindungen einen starken negativen Induktionseffekt, so daß sich die Elektronendichte im Polyetherring verringert.

Wie die Kristallstruktur des ringgesättigten TP-18-C-6 (**2b**) zeigt, sind auch hier die Konformationszwänge durch die Substituenten so groß, daß trotz des Etherrings eine *trans*-Konformation auftritt.



Günstiger liegen die Verhältnisse bei BPB-18-C-6. Infolge nichtbenachbarter Disubstitution entfallen Konformationszwänge. Durch die Alkylkette zwischen Polyethering und Phenylgruppe wird auch deren elektronenabziehende Wirkung weitgehend kompensiert. Die Komplexbildungskonstanten liegen folglich zwischen denen von 18-C-6 und den tetraphenyl-substituierten Kronenethern. So sind die Komplexbildungskonstanten von BPB-18-C-6 mit  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  zwei bis drei Zehnerpotenzen größer als für TP-18-C-6 (**2a**). Nur TP-18-C-6 (**2b**) bildet mit  $\text{RbClO}_4$  und  $\text{CsClO}_4$  die stabileren Komplexe. Hier ist eine zusätzliche Wechselwirkung dieser „weichen“ Ionen mit dem  $\pi$ -Elektronensystem der Substituenten vorstellbar.

### 3.3. Absolute Konfiguration

Die *cis-anti-cis*-Isomeren (**2b**, **4b**) der tetraphenyl-substituierten Liganden bilden stets stabilere Komplexe als die *syn*-Isomeren (**2a**, **4a**). Für TP-18-C-6 (**2a** und **b**) beträgt bei  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{RbClO}_4$   $\Delta \lg K$  etwa 1. Für  $\text{CsClO}_4$  ist der Unterschied der Komplexbildungskonstanten sogar weit mehr als eine Zehnerpotenz.

Bei den höheren Homologen TP-24-C-8 ist der Unterschied der Komplexbildungskonstanten zwischen der *syn*- und *anti*-Form nur bei  $\text{RbClO}_4$  besonders groß. Offensichtlich wird der Substituenteneinfluß durch die Ringgröße zurückgedrängt.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman IR 4250. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian A-60 (int. Standard TMS). – Massenspektren: Varian GNOM MAT 11.

*2,3,11,12-Tetraphenyl-1,4,7,10,13,16-hexaoxa-2,11-cyclooctadecadien* (**1**)<sup>2)</sup>: Zu 106.1 g (0.50 mol) Benzoin, 207 g (0.50 mol) Diethylenglycolditosylat und 2.3 g (7.1 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid in 2.5 l Benzol gibt man unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 500 ml kalte, 50proz. wäßrige Natronlauge und erhitzt langsam auf 60–65 °C. Nach 24 h läßt man abkühlen, trennt die Phasen und trocknet die Benzolphase mit  $\text{MgSO}_4$ . Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Suspendieren des Rohprodukts in Diethylether wird dreimal aus 200 ml Essigsäure-ethylester unter Zugabe von Chloroform umkristallisiert. Ausb. 9.5 g (6.7%), Schmp. 173–177 °C. – IR (KBr): 1625  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.21 (s, leicht verbreitert, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.94 (s, leicht verbreitert, 16H,  $\text{OCH}_2$ ). – MS (80 eV):  $m/e$  = 564 ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_6$  (564.7) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.45 H 6.34

*2,3,11,12-Tetraphenyl-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecan* (**2a**, **b**): 1.0 g Pd/C-Katalysator (10proz.) wird in 60 ml THF in einer Hydrierapparatur hydriert. Man löst 5.0 g (8.86 mmol) **1** bei 60 °C in 300 ml THF. Die abgekühlte Lösung gibt man in eine Schüttelente, spült mit 100 ml THF nach und hydriert bei Raumtemp. mit 105–110% des berechneten  $\text{H}_2$ -Volumens (DC-Kontrolle). Nach Abtrennen des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 5.0 g Isomerengemisch (**2a**, **b**).

**2a** (*cis-syn-cis*): Das Isomerengemisch wird mehrmals in 50-ml-Portionen Diethylether suspendiert, bis der Rückstand nur noch aus dem vorlaufenden Isomeren **2a** besteht (DC-Kontrolle). Man saugt ab, löst in wenig Chloroform, reinigt über eine kurze Säule (Kieselgel 60, Chloroform/Aceton 92:8 v/v), destilliert das Elutionsmittel ab, wäscht das Produkt mit kaltem Heptan und kristallisiert aus Ethylenglycol-monomethylether um. Ausb. 1.76 g (35%), Schmp. 187–189 °C.

–  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.3\text{--}7.6$  (m, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.93 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ ), 3.4–3.6 (m, schmal, 16H,  $\text{OCH}_2$ ). – MS (80 eV):  $m/e = 568$  ( $\text{M}^{+\cdot}$ ).

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_6$  (568.7) Ber. C 76.03 H 7.09 Gef. C 76.16 H 7.02

**2b** (*cis-anti-cis*): Die Etherlösung des vorhergehenden Präparates wird eingeengt, das Rohprodukt abgesaugt, zweimal aus *n*-Heptan umkristallisiert und über eine kurze Säule (Kieselgel 60, Chloroform/Aceton 92:8 v/v) gereinigt. Ausb. 1.45 g (29%), Schmp. 107–109°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.28$  (s, verbreitert, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.86 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ ), 3.69 (s, verbreitert, 16H,  $\text{OCH}_2$ ). – MS (80 eV):  $m/e = 568$  ( $\text{M}^{+\cdot}$ ).

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_6$  (568.7) Ber. C 76.03 H 7.09 Gef. C 76.02 H 6.82

**2,3,14,15-Tetraphenyl-1,4,7,10,13,16,19,22-octaoxa-2,14-cyclotetrasadien (3)**: Zu 106.1 g (0.50 mol) Benzoin, 229.3 g (0.50 mol) Triethylenglycolditosylat und 2.3 g (7.1 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid in 2.5 l Benzol gibt man unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 500 ml kalte, 50proz. wäßrige Natronlauge und erhitzt langsam auf 45–50°C. Nach 36 h wird die noch warme Mischung auf Wasser gegossen, die Benzolphase mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand mit 100 ml Essigsäure-ethylester übergossen. Man rührt, läßt auskristallisieren, saugt ab und kristallisiert dreimal aus Essigsäure-ethylester um. Ausb. 12.8 g (7.9%), Schmp. 134–138°C. – IR (KBr):  $1625\text{ cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.23$  (s, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.8–4.1 (m, 24H,  $\text{OCH}_2$ ). – MS (80 eV)<sup>3</sup>):  $m/e = 652$  ( $\text{M}^{+\cdot}$ ).

$\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_8$  (652.8) Ber. C 73.60 H 6.79 Gef. C 73.74 H 6.85

**2,3,14,15-Tetraphenyl-1,4,7,10,13,16,19,22-octaoxacyclotetrasosan (4a, b)**: 25 g (38.3 mmol) **3** in 400 ml THF werden in Gegenwart von 4.0 g Pd/C-Katalysator (10proz., in 80 ml THF vorhydriert) bei Raumtemp. und Normaldruck mit 110% des theoretisch benötigten  $\text{H}_2$ -Volumens hydriert (DC-Kontrolle für Reaktionsende). Nach Abtrennen des Katalysators und Abdestillieren des THF verbleiben 25 g öliges Rohprodukt (**4a, b**).

**4a** (*cis-syn-cis*): Das Isomerengemisch wird mit wenig Diethylether versetzt, 1 h gerührt, der Niederschlag abgesaugt, mit wenig kaltem Diethylether gewaschen und über eine kurze Säule (Kieselgel 60, Chloroform/Aceton 94:6 v/v) gereinigt. Die Lösungsmittel werden abdestilliert und die verbleibenden Kristalle mit kaltem Diethylether gewaschen. Ausb. 9.0 g (36%), Schmp. 114–116°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.33$  (s, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.69 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ ), 3.6 (s, leicht verbreitert, 24H,  $\text{OCH}_2$ ). – MS (80 eV):  $m/e = 656$  ( $\text{M}^{+\cdot}$ ).

$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_8$  (656.8) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. C 73.38 H 7.54

**4b** (*cis-anti-cis*): Die Mutterlauge der Etherlösung aus dem vorhergehenden Präparat wird eingeengt und wenig *n*-Butanol zugegeben. Es kristallisiert das Isomere **4b** aus, das man in wenig *n*-Butanol suspendiert und anschließend absaugt. Ausb. 6.75 g (27%), Schmp. 72–73°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.22$  (s, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.63 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ ), 3.4–3.7 (m, 24H,  $\text{OCH}_2$ ). – MS (80 eV):  $m/e = 656$  ( $\text{M}^{+\cdot}$ ).

$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_8$  (656.8) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. C 73.04 H 7.38

**6-Phenyl-1-hexen (6)**<sup>14</sup>): Zu 12 g (0.50 mol) Mg-Spänen in 50 ml trockenem Diethylether wird innerhalb 1 h die Lösung von 99.5 g (0.50 mol) 3-Phenylpropylbromid in 200 ml Diethylether so getropft, daß die Lösung mäßig siedet. Gegen Ende der Reaktion wird das Reaktionsgemisch im Wasserbad bei Siedehitze gehalten. Innerhalb von 20–25 min werden 90.7 g (0.75 mol) Allylbromid zuge tropft. Anschließend wird weitere 2 h unter Rückfluß gekocht. Unter Eiskühlung gibt man vorsichtig 110 ml Eiswasser zu, trennt die organische Phase ab, destilliert das Lösungsmittel ab und destilliert das Rohprodukt im Wasserstrahlvakuum. Ausb. 64.1 g (80%), Sdp. 97–98°C/13 mbar. – IR (Film):  $1645\text{ cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.48$  (s, verbreitert, 5H,

$C_6H_5$ ), 2.6–2.9 (t, verbreitert, 2H,  $CH_2-6$ ), 1.3–1.9 (m, 4H,  $CH_2-4, -5$ ), 1.9–2.4 (m, 2H,  $CH_2-3$ ), 5.6–6.3 (m, 1H, CH=), 4.9–5.4 (m, 2H, = $CH_2$ ).

**6-Phenyl-1,2-hexandiol (7):** Zu 160 g (1.0 mol) **6** in 360 ml Ameisensäure werden 113 g 30proz.  $H_2O_2$ -Lösung in einer Portion gegeben. Das Reaktionsgemisch wird kurz auf 35–40°C erwärmt und dann durch Kühlen unter 45°C gehalten. Nach 1 h ist die Lösung homogen. Die Temperatur wird weitere 13 h bei 35–40°C belassen. Nach Abdestillieren der Ameisensäure werden 154 g 85proz. KOH, gelöst in 780 ml Ethanol, zugegeben. 1.5 h wird unter Rückfluß gekocht. Man destilliert das Ethanol ab, fügt 900 ml 60–70°C heißes Wasser zu, läßt abkühlen, extrahiert mehrmals mit Diethylether, engt die vereinigten organischen Phasen ein und destilliert das Rohprodukt. Ausb. 156 g (80%) farbloses, viskoses Öl, Sdp. 140–142°C/0.04–0.05 mbar. – IR (Film): 3370  $cm^{-1}$  (OH, breit). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.48 (m, eng, 5H,  $C_6H_5$ ), 2.5–2.9 (t, aufgespalten, 2H,  $CH_2-6$ ), 1.2–1.9 (m, 6H,  $[CH_2]_3$ ), 3.3–3.9 (m, 3H,  $CHOHCH_2OH$ ), 4.0 (s, 2H, OH).

**2,11(12)-Bis(4-phenylbutyl)-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecan (5):** Zu 38.8 g (0.20 mol) **7**, 82.8 g (0.20 mol) Diethylenglycolditosylat und 1.0 g (3.1 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid in 1 l Benzol gibt man 200 ml kalte 50proz. Natronlauge und erwärmt auf 55–60°C. Nach 3 d läßt man abkühlen, trocknet die Benzolphase mit  $MgSO_4$ , destilliert das Lösungsmittel ab, extrahiert das verbleibende ölige Rohprodukt (52.2 g) mit 100-ml-Portionen siedenden Petroleumbenzins (Fraktion 40–60°C) und trennt den Extrakt (ca. 35 g **5**) an einer Säule (175 × 4.5 cm, Kieselgel 60, Chloroform/Aceton 92:8 v/v). Ausb. 6.9 g (13%), farbloses, hochviskoses Öl. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.27 (m, sehr schmal, 10H,  $C_6H_5$ ), 2.45–2.85 (t, aufgespalten, 4H,  $C_6H_5CH_2$ ), 1.3–1.8 (m, 12H,  $[CH_2]_3$ ), 3.5–3.9 (m, 22H, OCH und  $OCH_2$ ). – MS (80 eV):  $m/e$  = 528 ( $M^{+}$ ).

$C_{32}H_{48}O_6$  (528.7) Ber. C 72.69 H 9.15 Gef. C 71.80 H 9.06

Weitere, bei der Säulentrennung identifizierte Produkte sind: **2-(4-Phenylbutyl)-1,4,7-trioxa-cyclononan** (PB-9-C-3): 0.50 g (1%). – MS (80 eV):  $m/e$  = 264 ( $M^{+}$ ).

**2,11(12),20(21)-Tris(4-phenylbutyl)-1,4,7,10,13,16,19,22,25-nonaoxacycloheptacosan** (TPB-27-C-9): Ausb. 3.7 g (7%). – MS (80 eV):  $m/e$  = 792 ( $M^{+}$ ).

$C_{48}H_{72}O_9$  (793.1) Ber. C 72.69 H 9.15 Gef. C 71.99 H 9.16

**1(2),10(11)-Bis(4-phenylbutyl)-3,6,9-trioxa-1,11-undecandiol:** Ausb. 1.6 g (3%). – IR (Film): 3560  $cm^{-1}$  (OH). – MS (80 eV):  $m/e$  = 458 ( $M^{+}$ ).

Nicht eluiert werden polymere Verbindungen.

#### Röntgenstrukturanalyse von **2b**<sup>5)</sup>\*

Die Züchtung von Einkristallen erfolgte aus Aceton, die Dichte wurde nach der Schwebemethode (Butanol/Chloroform) ermittelt. Kristallgröße: 0.15 · 0.14 · 0.49 mm,  $d_{exp}$  = 1.21  $g \cdot cm^{-3}$ , Absorptionskoeffizient  $\mu(Mo-K_{\alpha})$  = 0.760  $cm^{-1}$ . Kristalldaten: monoklines Kristallsystem mit den Gitterkonstanten (ermittelt aus 25 Reflexen)  $a$  = 818.2(2),  $b$  = 2003.5(4),  $c$  = 1908.6(5) pm,  $\beta$  = 95.13(2)°,  $V$  = 3116(2) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $d_{ber}$  = 1.212  $g \cdot cm^{-3}$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z$  = 4.

Intensitätsmessungen mit automatischem Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD 4 ( $Mo-K_{\alpha}$ ), Graphitmonochromator,  $\omega$ -2 $\Theta$ -Scan, Scangeschwindigkeit zwischen 0.47 und 5.0°/min, Scanweite 0.9 + 0.35 · tg $\Theta$ .

\* ) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50480, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter von 2b. In Klammern Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimale. Der anisotrope thermische Parameter lautet:  
 $\exp[-(B(1,1)h^2 + B(2,2)k^2 + B(3,3)l^2 + B(1,2)hk + B(1,3)hl + B(2,3)kl)]$

Molekül I									
Atom	x/a	y/b	z/c	B(1,1)	B(2,2)	B(3,3)	B(1,2)	B(1,3)	B(2,3)
O1	-0.1332(4)	0.6845(2)	0.4847(2)	0.0167(7)	0.0026(1)	0.0034(1)	0.0017(5)	0.0010(5)	0.0011(2)
O4	0.1621(4)	0.5692(2)	0.5633(2)	0.0122(6)	0.0028(1)	0.0030(1)	0.0008(5)	0.0012(4)	0.0006(2)
O7	0.3294(4)	0.4412(2)	0.5624(2)	0.0190(7)	0.0027(1)	0.0032(1)	0.0002(5)	-0.0010(5)	-0.0008(2)
C1A	-0.1105(6)	0.6477(3)	0.6057(3)	0.0160(10)	0.0022(2)	0.0026(2)	0.0028(7)	0.0012(7)	0.0001(3)
C2A	-0.2245(7)	0.6082(3)	0.6358(3)	0.0185(11)	0.0029(2)	0.0038(2)	0.0026(8)	0.0055(8)	0.0013(4)
C3A	-0.2657(8)	0.6216(3)	0.7037(3)	0.0263(13)	0.0037(2)	0.0047(2)	0.0049(10)	0.0100(9)	0.0022(4)
C4A	-0.1948(8)	0.6729(3)	0.7410(3)	0.0296(14)	0.0047(2)	0.0029(2)	0.0099(10)	0.0039(9)	0.0001(4)
C5A	-0.0826(8)	0.7135(3)	0.7111(3)	0.0235(13)	0.0042(2)	0.0041(2)	0.0051(9)	-0.0001(10)	-0.0024(4)
C6A	-0.0386(7)	0.7005(3)	0.6432(3)	0.0182(11)	0.0034(2)	0.0031(2)	0.0035(8)	0.0018(8)	-0.0010(3)
C1B	0.1415(6)	0.6201(3)	0.4464(3)	0.0140(10)	0.0024(2)	0.0031(2)	0.0022(7)	0.0035(7)	0.0006(3)
C2B	0.2043(7)	0.6728(3)	0.4112(3)	0.0206(12)	0.0033(2)	0.0041(2)	-0.0008(8)	0.0066(8)	0.0016(4)
C3B	0.2215(9)	0.6676(4)	0.3411(4)	0.0329(15)	0.0050(3)	0.0050(2)	0.0051(11)	0.0117(10)	0.0043(4)
C4B	0.1806(9)	0.6099(4)	0.3050(3)	0.0369(15)	0.0068(3)	0.0029(2)	0.0163(11)	0.0093(9)	0.0022(4)
C5B	0.1148(9)	0.5578(4)	0.3389(3)	0.0335(15)	0.0047(2)	0.0031(2)	0.0086(11)	0.0013(10)	-0.0013(4)
C6B	0.0985(8)	0.5619(3)	0.4102(3)	0.0254(12)	0.0025(2)	0.0031(2)	0.0019(9)	0.0024(8)	-0.0004(3)
C2	-0.0713(6)	0.6329(3)	0.5321(3)	0.0128(9)	0.0022(2)	0.0031(2)	0.0010(7)	0.0006(7)	0.0004(3)
C3	-0.1132(6)	0.6272(3)	0.5234(3)	0.0134(9)	0.0019(1)	0.0031(2)	0.0004(7)	0.0013(7)	0.0008(3)
C5	0.3351(6)	0.5602(3)	0.5743(3)	0.0130(10)	0.0031(2)	0.0036(2)	0.0008(8)	-0.0016(8)	-0.0014(3)
C6	0.3665(7)	0.4934(3)	0.6112(3)	0.0146(10)	0.0030(2)	0.0041(2)	0.0026(8)	-0.0036(8)	-0.0011(3)
C8	0.3312(7)	0.3778(3)	0.5958(3)	0.0191(11)	0.0030(2)	0.0032(2)	0.0035(8)	-0.0027(8)	0.0004(3)
C9	0.3031(7)	0.3240(3)	0.5410(3)	0.0165(11)	0.0032(2)	0.0035(2)	0.0041(8)	0.0003(8)	0.0003(4)

Molekül II									
Atom	x/a	y/b	z/c	B(1,1)	B(2,2)	B(3,3)	B(1,2)	B(1,3)	B(2,3)
O16	0.5387(4)	0.3993(2)	-0.0322(2)	0.0096(5)	0.0027(1)	0.0030(1)	0.0008(5)	0.0022(4)	0.0004(2)
O13	0.8095(4)	0.4769(2)	-0.0719(2)	0.0148(6)	0.0026(1)	0.0023(1)	-0.0017(5)	0.0027(4)	-0.0002(2)
O10	0.7925(4)	0.6282(2)	-0.0731(2)	0.0128(6)	0.0028(1)	0.0027(1)	0.0002(5)	0.0024(4)	0.0009(2)
C1C	0.5479(6)	0.3774(3)	0.0934(3)	0.0112(8)	0.0022(2)	0.0025(2)	0.0004(7)	0.0027(6)	0.0004(3)
C2C	0.6032(7)	0.3249(3)	0.1353(3)	0.0154(10)	0.0026(2)	0.0035(2)	-0.0015(7)	-0.0009(8)	0.0011(3)
C3C	0.6885(7)	0.3364(3)	0.2006(3)	0.0183(11)	0.0036(2)	-0.0036(2)	-0.0009(9)	-0.0022(8)	0.0030(4)
C4C	0.7173(7)	0.3999(3)	0.2238(3)	0.0188(11)	0.0038(2)	0.0030(2)	-0.0032(9)	-0.0009(8)	0.0003(3)
C5C	0.6606(7)	0.4524(3)	0.1828(3)	0.0256(13)	0.0029(2)	0.0028(2)	-0.0022(9)	-0.0004(9)	-0.0001(3)
C6C	0.5784(7)	0.4418(3)	0.1164(3)	0.0202(11)	0.0024(2)	0.0026(2)	-0.0011(8)	-0.0015(8)	0.0001(3)
C10	0.1973(6)	0.3528(3)	-0.0535(3)	0.0090(8)	0.0022(1)	0.0030(2)	0.0005(6)	0.0012(6)	0.0002(3)
C20	0.2234(6)	0.3727(3)	-0.1205(3)	0.0133(9)	0.0034(2)	0.0028(2)	-0.0032(8)	0.0009(7)	0.0005(3)
C3D	0.1575(7)	0.3392(4)	-0.1792(3)	0.0165(11)	0.0054(3)	0.0025(2)	-0.0022(9)	0.0012(8)	-0.0011(4)
C40	0.0541(7)	0.2862(3)	-0.1720(3)	0.0148(11)	0.0043(2)	0.0042(2)	0.0015(9)	-0.0018(9)	-0.0032(4)
C50	0.0224(7)	0.2666(3)	-0.1054(3)	0.0179(11)	0.0027(2)	0.0046(2)	-0.0017(8)	-0.0034(9)	-0.0008(4)
C60	0.0929(6)	0.2990(3)	-0.0465(3)	0.0148(10)	0.0023(2)	0.0032(2)	-0.0011(7)	-0.0003(8)	0.0004(3)
C15	0.6839(6)	0.3719(3)	-0.0493(3)	0.0108(8)	0.0023(2)	0.0038(2)	0.0002(7)	0.0015(7)	-0.0010(3)
C14	0.7565(6)	0.4158(3)	-0.1034(3)	0.0118(9)	0.0028(2)	0.0026(2)	0.0006(7)	0.0011(7)	-0.0010(3)
C12	0.8767(6)	0.5209(3)	-0.1204(3)	0.0166(10)	0.0029(2)	0.0027(2)	0.0003(8)	0.0053(7)	0.0000(3)
C11	0.9291(6)	0.5852(3)	-0.0839(3)	0.0110(9)	0.0031(2)	0.0031(2)	0.0001(7)	0.0037(7)	0.0006(3)
C18	0.2837(6)	0.3870(3)	0.0104(2)	0.0109(8)	0.0021(2)	0.0020(1)	-0.0010(6)	0.0022(6)	0.0008(3)
C17	0.4642(6)	0.3631(3)	0.0210(3)	0.0115(9)	0.0021(2)	0.0027(2)	-0.0008(7)	0.0024(6)	0.0011(3)

Die Kontrolle der Kristallorientierung und Reflexintensität während des Experimentes ergab keine signifikante Veränderung. Es wurden 8637 Reflexe gemessen und 3419 als beobachtet gewertet. Nach Mittelung verblieben 2372 unabhängige Reflexe. Es wurde eine Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten auf einem PDP 11/34-Computer (Enraf-Nonius) mit dem Strukturbestimmungspaket Version 18 (1981) von F. A. Frenz (Enraf-

Tab. 4. Bindungswinkel von **2b** in Grad

Molekül I		Molekül II	
C1A	C2A	C3A	C1C
C2A	C3A	C4A	C2C
C3A	C4A	C5A	C3C
C4A	C5A	C6A	C4C
C5A	C6A	C1A	C5C
C6A	C1A	C2A	C6C
C1B	C2B	C3B	C1C
C2B	C3B	C4B	C2C
C3B	C4B	C5B	C3C
C4B	C5B	C6B	C4C
C5B	C6B	C1B	C5C
C6B	C1B	C2B	C6C
C9'	01	C2	C18'
01	C2	C3	010
C2	C3	04	C11
C3	04	C5	C12
04	C5	C6	C13
C5	C6	07	C14
C6	07	C8	C15
07	C8	C9	C16
C8	C9	01'	C17
01	C2	C1A	C18
C2	C1A	C2A	010'
C2	C3	C1B	016
C3	C1B	C2B	C17
			C18
			C19
			C20

Tab. 3. Bindungslängen von **2b** in pm

Molekül I		Molekül II	
C1A	C2A	C1C	C2C
C2A	C3A	C2C	C3C
C3A	C4A	C3C	C4C
C4A	C5A	C4C	C5C
C5A	C6A	C5C	C6C
C6A	C1A	C6C	C1C
C1B	C2B	C1D	C2D
C2B	C3B	C2D	C3D
C3B	C4B	C3D	C4D
C4B	C5B	C4D	C5D
C5B	C6B	C5D	C6D
C6B	C1B	C6D	C1D
01	C2	010	C11
C2	C3	C11	C12
C3	04	C12	C13
04	C5	C13	C14
C5	C6	C14	C15
C6	07	C15	C16
07	C8	C16	C17
C8	C9	C17	C18
C9	01'	C18	010'
C2	C1A	C17	C1C
C3	C1B	C18	C1D

Nonius, Delft, Niederlande). Die Struktur wurde durch direkte Methoden (Mullan 78<sup>15</sup>) gelöst. Die anisotrope Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Full-Matrix konvergierte gegen  $R = 0.042$  und  $R_w = 0.043$  ( $w = 1$ ) für 1719 Strukturfaktoren mit  $F^2 > \sigma(F^2)$ . Die Lage der Wasserstoffatome wurde unter Annahme idealer Geometrie berechnet und nicht mit verfeinert (Temp.-Faktor  $B = 5$ ). Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten und thermischen Parameter, Tab. 3 Bindungslängen, Tab. 4 Bindungswinkel und Tab. 5 einige ausgewählte Torsionswinkel.

Tab. 5. Ausgewählte Torsionswinkel von **2b** in Grad

Molekül I					Molekül II				
C9'	O1	C2	C3	150.9	C18'	O10	C11	C12	85.0
O1	C2	C3	O4	-171.6	O10	C11	C12	O13	-76.5
C2	C3	O4	C5	-169.0	C11	C12	O13	C14	179.4
C3	O4	C5	C6	-174.7	C12	O13	C14	C15	179.2
O4	C5	C6	O7	73.7	O13	C14	C15	O16	70.7
C5	C6	O7	C8	-170.8	C14	C15	O16	C17	-178.1
C6	O7	C8	C9	-176.0	C15	O16	C17	C18	-161.0
O7	C8	C9	O1'	-79.8	O16	C17	C18	O10'	-161.7
C8	C9	O1'	C2'	75.0	C17	C18	O10'	C11'	154.4
C9'	O1	C2	C1A	-84.4	C15	O16	C17	C1C	76.6
O1	C2	C3	C1B	-51.1	O16	C17	C18	C1D	76.5

### Polarographische Untersuchungen

**Ermittlung der Komplexbildungskonstanten:** Polarecord E 261, iR-Kompensator E 446, Methrom AG, Herisau (Schweiz). Handschuhkasten, Eigenbau. Thermostat NBe, Gebrüder Haake KG, Berlin. Als Arbeitselektrode dient die Hg-Tropfelektrode, Arbeits-Bezugs- und Meß-Bezugselektrode sind Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/0.3 mol/l Tetramethylammoniumchloridlösung in Methanol. Die Elektroden sind in einer Ebene angeordnet.

Methanol wird mit Mg-Spänen, Benzol mit Na-Draht getrocknet, und beide werden destilliert. Der Leitelektrolyt, Tetra-*n*-butylammoniumperchlorat ( $c = 2.5 \cdot 10^{-2}$  mol/l) wird aus Tetra-*n*-butylammoniumbromid und HClO<sub>4</sub> hergestellt, aus Wasser umkristallisiert und i. Vak. bei 50°C über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Die untersuchten Salze NaI, RbI, CsI und CaCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O werden 3 d bei 300°C, LiCl · H<sub>2</sub>O 1 d bei 130°C, dann 1 d bei 180°C, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 24 h bei 120°C, dann 1 d bei 180°C im Trockenschrank getrocknet. Alle hergestellten Kronenether werden bei 50°C i. Vak. getrocknet und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufbewahrt. 18-C-6 (purum) von Fluka AG, Buchs (Schweiz) wird bei Raumtemp. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

**Versuchsparameter:** Meßmethode DC, normal, Hg-Ausflußgeschwindigkeit 1.9 mg/s, Tropfzeit 2.4 s im Potentialgebiet der Pb<sup>2+</sup>-Abscheidung, 1.7 s am Abscheidungspotential der Alkali- und Erdalkali-Ionen, Potentialänderung 83.3 mV/s, Dämpfung 7, Empfindlichkeit  $2 - 5 \cdot 10^{-8}$  A/mm, Salzkonzentration  $2 - 4 \cdot 10^{-4}$  mol/l, Kronenetherkonzentration  $0.3 - 6 \cdot 10^{-3}$  mol/l, Leitelektrolytkonzentration  $2.5 \cdot 10^{-2}$  mol/l, Ionenstärke ca. 0.025 mol/l, Lösungsmittel Methanol/Benzol (80:20 v/v).

**Kalousek-Polarographie:** Polarecord E 506 mit eingebautem Potentiostaten, Polarographierstand E 505, Methrom AG, Herisau (Schweiz).

Elektroden, Salze, Leitelektrolyt, wie vorstehend.

*Versuchsparameter:* Meßmethode K 3, rapid, Tropfzeit 0.8 – 1 s, Pulsfrequenz 150 Hz, square-wave-Amplitude 50 mV, Dämpfung 5.0, Ladestrom 0, Empfindlichkeit  $1.5 - 1 \cdot 10^{-8}$  A/mm, Salzkonzentration  $2.5 - 3 \cdot 10^{-4}$  mol/l, Kronenetherkonzentration  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/l, Leitelektrolytkonzentration  $2.5 \cdot 10^{-2}$  mol/l, Lösungsmittel Methanol bzw. Methanol/Wasser-Gemische.

- 
- <sup>1)</sup> R. Rausch und E. Blasius, Symposium on Macrocyclic Compounds, Strasbourg 1982.
  - <sup>2)</sup> A. Merz, *Angew. Chem.* **89**, 484 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 467 (1977).
  - <sup>3)</sup> E. Blasius, H. Lander und M. Keller, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **304**, 10 (1980).
  - <sup>4)</sup> A. Merz, M. Eichner und R. Tomahogh, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1774.
  - <sup>5)</sup> G. D. Andreetti und J. Rebizant, Messungen durchgeführt in der Forschungsanstalt Karlsruhe, Europäisches Institut für Transurane.
  - <sup>6)</sup> J. D. Lamb, R. M. Izatt, C. S. Swain und J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 475 (1980).
  - <sup>7)</sup> R. M. Izatt, J. D. Lamb, C. S. Swain, J. J. Christensen und B. L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3032 (1980).
  - <sup>8)</sup> A. J. Smetana und A. I. Popov, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 1145 (1979).
  - <sup>9)</sup> Y. Takeda und H. Yano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 1720 (1980).
  - <sup>10)</sup> S. Kulstad und L. A. Malmstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 573 (1980).
  - <sup>11)</sup> H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 600 (1971).
  - <sup>12)</sup> G. Anderegg, A. Ekstrom, L. F. Lindoy und R. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2670 (1980).
  - <sup>13)</sup> D. D. de Ford und D. N. Hume, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5321 (1951).
  - <sup>14)</sup> J. v. Braun, H. Deutsch und A. Schmatloch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **45**, 1246 (1912).
  - <sup>15)</sup> G. Germain, P. Main und M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 368 (1971).

[195/83]